

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 285 851**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 29526**

---

(54) Dérivés de l' amino-3 pyridine et compositions tinctoriales les contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 K 7/13; C 07 D 213/76, 213/89.

(22) Date de dépôt ..... 28 septembre 1975, à 15 h 4 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 27 septembre 1974, n. 71.015 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 17 du 23-4-1976.

---

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Gérard Lang.

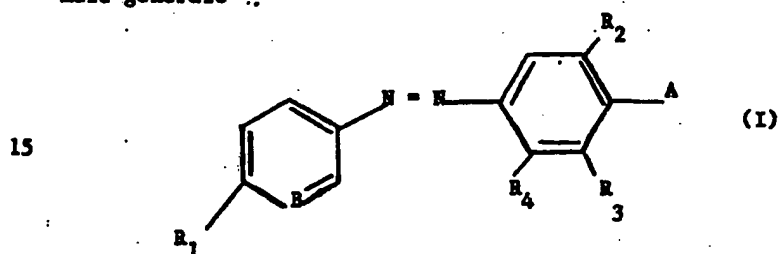
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions tinctoriales pour cheveux humains contenant de nouveaux colorants azoïques dérivés de l' amino-3 pyridine.

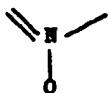
On connaît déjà l'utilisation de colorants azoïques dérivés de l' amino-2 pyridine dont certains présentent une gamme de coloration étendue allant du jaune au bleu. L'invention a pour but d'étendre davantage la gamme des colorations, tout en améliorant si possible les autres propriétés recherchées pour les colorants entrant dans les compositions tinctoriales.

La présente invention a pour objet une composition tinctoriale pour cheveux humains contenant en solution un ou plusieurs composés de formule générale ::



dans laquelle :

20



ou



R = alcoyle inférieur contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

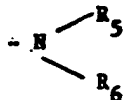
R<sub>1</sub> = hydrogène, alcoyle inférieur, alcoxy inférieur ou chloro ;

25 R<sub>2</sub> = hydrogène, méthyle ou méthoxy ;

R<sub>4</sub> = hydrogène, méthyle, chloro, nitro, amino ou acétylamino ;

R<sub>3</sub> = hydrogène ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxy chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque

30 A = un reste



avec R<sub>5</sub> = hydrogène, méthyle, éthyle, β-hydroxyéthyle; R<sub>6</sub> = hydrogène, méthyle, éthyle, β-hydroxyéthyle, phényle ou -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na

35

étant entendu que lorsque



l'anion associé  $X^O$  à l'atome d'azote quaternisé dérive d'un acide organique ou minéral, cet anion étant par exemple un méthosulfate ou éthosulfate, un bromure, un iodure ou un chlorure.

5 Les colorants de formule (I) permettent d'obtenir des nuances stables et lumineuses allant des jaunes aux bleus, présentant une gamme plus étendue dans les jaunes que les colorants azoïques dérivant de l' amino-2 pyridine.

10 Les colorants de l'invention présentent une bonne solubilité dans les solvants cosmétiques, une bonne affinité pour les fibres kératiniques mais ils présentent en général une excellente stabilité en solution, ce qui constitue une caractéristique très recherchée dans les solutions et lotions cosmétiques, notamment dans les compositions tinctoriales.

15 Les compositions de l'invention sont constituées par des solutions aqueuses ou hydro-alcooliques préparées par dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool d'un ou plusieurs composés de formule (I) ou encore par des solutions dans des solvants tels que le propylèneglycol ou le butylcéllolve. Les alcools utilisés dans les compositions de l'invention sont généralement l'éthanol ou l'isopropanol en des proportions d'environ 5 à 70 % en poids, tandis que les solvants précités sont utilisés en des proportions de 5 à 15 %.

20 La concentration des composés de formule (I) dans les compositions tinctoriales de l'invention peut varier en de larges limites étant donné leur bonne affinité pour les cheveux, cette concentration étant comprise entre 0,001 et 1 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Le pH qui peut également varier en de larges limites est compris entre 3 et 11, et on l'ajuste à la valeur souhaitée par une addition appropriée d'un acide ou d'une base acceptables en cosmétique, tels que respectivement l'acide orthophosphorique et l'acide citrique, la monoéthanolamine, ou la triéthanolamine et l'ammoniaque.

30 Des compositions de l'invention peuvent contenir divers adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, comme par exemple des agents mouillants, des agents dispersants, des agents gonflants, des agents de pénétration, des émollients ou des parfums, et elles sont avantageusement conditionnées en flacons aérosols.

35 Les compositions selon l'invention peuvent également renfermer d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indo-phénols ou des indamines.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées à des fins de teinture durable des cheveux : en ce cas, elles sont appliquées sur

les cheveux pendant un temps variant de 3 à 40 minutes, cette application étant suivie d'un rinçage, éventuellement d'un lavage et d'un séchage des cheveux.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées en lotions de rinçage destinées à conférer aux cheveux une légère coloration ; elles sont alors appliquées sur les cheveux après lavage, et leur application n'est pas suivie d'un rinçage des cheveux.

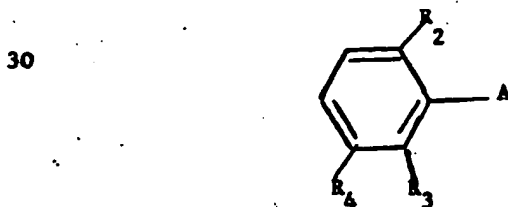
Les compositions selon l'invention peuvent enfin être mises en oeuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis, destinées tout à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration et à améliorer la tenue de la mise en plis : dans ce cas, elles se présentent sous forme de solutions hydroalcooliques renfermant au moins une résine cosmétique et leur application s'effectue sur les cheveux humides préalablement lavés et rincés, qui sont ensuite enroulés et séchés.

Les résines cosmétiques entrant dans la composition de ces lotions de mise en plis sont mises en oeuvre dans la proportion de 1 à 3 % en poids et peuvent être en particulier la polyvinylpyrrolidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle, ou anhydride maléique-méthyl vinyl éther et ses esters éthylique, isopropylique ou butylique.

Les lotions de mise en plis selon l'invention renferment généralement de 20 à 70 % en poids d'un alcool à bas poids moléculaire qui est de préférence l'éthanol ou l'isopropanol.

L'invention a également pour objet les composés de formule (I) qui sont considérés comme des composés nouveaux.

On prépare les composés de formule (I) dans lesquels  $B = \text{N} \equiv \text{N}$  et  $B = \text{N} \equiv \text{N}$  selon un procédé connu par diazotation de l' amino-3 pyridine ou de l' amino-3 pyridine N-oxyde correspondant, et couplage du sel de diazonium résultant sur un composé de formule :



35 dans laquelle R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et A ont la définition déjà indiquée.

On prépare les composés de formule (I) dans lesquels  $B = \text{N} \equiv \text{N}^+$

par réaction d'un agent alcoylant RX dans lequel X a la signification déjà indiquée sur les composés précités pour lesquels  $B = \text{N} \equiv \text{N}$

Les compositions de l'invention peuvent également contenir de l'eau oxygénée et sont alors utilisées comme compositions éclaircissantes. On peut également les utiliser en présence de colorants d'oxydation, un agent oxydant tel que l'eau oxygénée leur étant ajouté au moment de l'emploi.

On utilise de préférence de l'eau oxygénée à 200 volumes mais on peut bien entendu utiliser de l'eau oxygénée à une autre teneur par exemple à 20, 30, ou 100 volumes.

La gamme de pH est ajustée entre 3 à 7 lorsque les compositions contiennent des composés quaternaires de formule (I) qui sont instables en milieu basique.

Les teintures obtenues avec les compositions de l'invention se distinguent souvent par d'excellentes solidités à la lumière aux intempéries et par une bonne teneur au lavage.

Lorsque B désigne = N- les composés préférés sont ceux pour lesquels  $R_1$  est différent de H, et si  $R_1$  désigne H ceux pour lesquels l'un des radicaux  $R_4$ ,  $R_5$  ou  $R_6$  n'a pas la valeur alcoyle ou phényle.

Les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les pourcentages s'entendent sauf mention contraire en poids et les températures en degrés centigrades, permettront de mieux comprendre l'objet de l'invention.

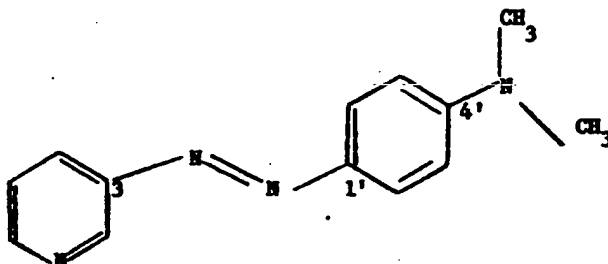
#### EXEMPLES DE PROCEDE DE PREPARATION

5

##### EXEMPLE 1

Préparation de la diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3 pyridine de formule

10



15

On dissout 0,1 mole d' amino-3 pyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N. La solution est refroidie à + 5°C et on ajoute goutte à goutte 13,3 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de nitrite de sodium 7,5 N. On agite pendant 15 mn à +5°C. On ajoute la solution ainsi obtenue à 0,1 mole de N,N-diméthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes, puis précipite le colorant par addition de 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristallisé dans le cyclohexane fond à 122°C.

20

Analyses : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>

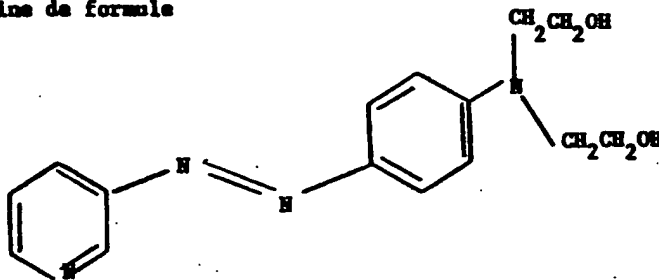
25

calculé en %	C	69,00	H	6,20	N	24,80
Trouvé en %		68,83		6,13		24,72

##### EXEMPLE 2

Préparation de la N,N-bis (hydroxy-2 éthyl) amino-4' benzène-azo-1' : 3 pyridine de formule

30



35

On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de N,N bis (hydroxy-2 éthyl) aniline dans 18 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes, puis précipite le colorant

40

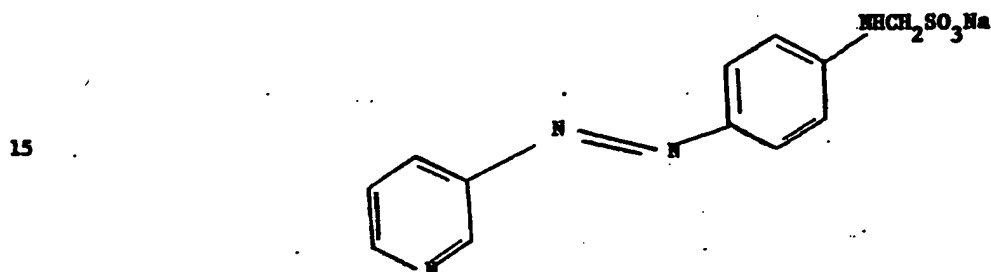
par addition de 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristallisé dans l'isopropanol à 50 % fond à 126°C.

Analyses :  $C_{15}H_{18}N_4O_2$

5	calculé en %	C 62,95	H 6,29	N 19,58
	trouvé en %	62,72	6,40	19,61.

### Exemple 3

10 Préparation du sel de sodium de l'acide pyridine azo-3' : 4 anilino méthyl sulfonique, de formule :



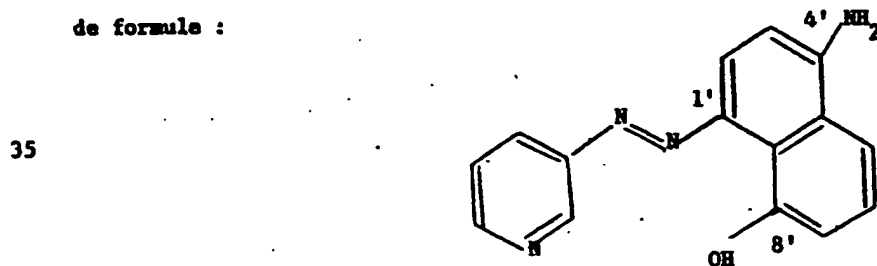
On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,11 mole de sel (A) de l'aniline dans 180 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 60 g d'acétate de sodium cristallisé. On agite pendant 15 minutes, puis ajoute 300 g d'acétate de sodium cristallisé. On agite encore pendant 15 minutes puis filtre. Le produit recristallisé dans l'eau fond au-dessus de 300°C.

Analyses :  $C_{12}H_{11}N_4O_3SNa$ , 0,5 H<sub>2</sub>O

calculé en %	C 44,60	H 3,72	N 17,35
trouvé en %	44,42	4,30	17,43

### Exemple 4

30 Préparation de l'acido-4' hydroxy-8' naphthalène-azo-1' : 3 pyridine de formule :



On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une

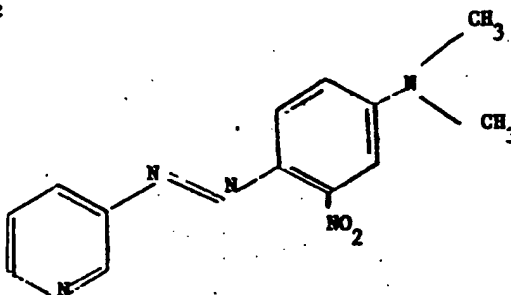
solution de 0,1 mol d'hydroxy-5 naphthylamine-1 dans 400 cm<sup>3</sup> d'alcool à 50 % et 80 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes, puis ajoute 80 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit fond à : 250°C (Déc.).

5 Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O , 0,25 H<sub>2</sub>O

calculé en %	C 67, 10	H 4,66	N 20,81
trouvé en %	67,30	4,72	20,76

#### EXEMPLE 5

10 Préparation de la diméthylamino-4' nitro-2' benzène-azo-1':3 pyridine de formule :



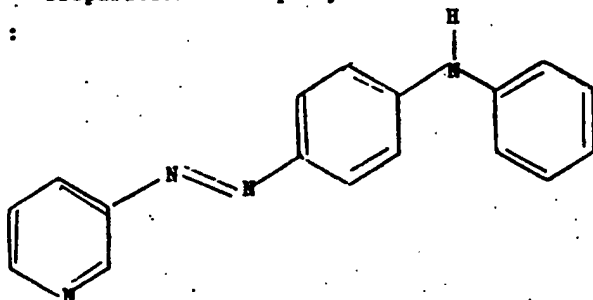
On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de N,N-diméthyl métanitriline dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes puis filtre, lave à l'eau et recristallise dans l'alcool. Le produit fond à 156 °C.

25 Analyses : C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

Calculé en %	C 57,60	H 4,80	N 25,80
trouvé en %	57,92	5,05	25,86

#### EXEMPLE 6

30 Préparation de la phénylamino-4' benzène-azo-1' : 3 pyridine de formule :



On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de diphenylamine dans 121 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90 % et 6 cm<sup>3</sup>



d'acide chlorhydrique concentré.

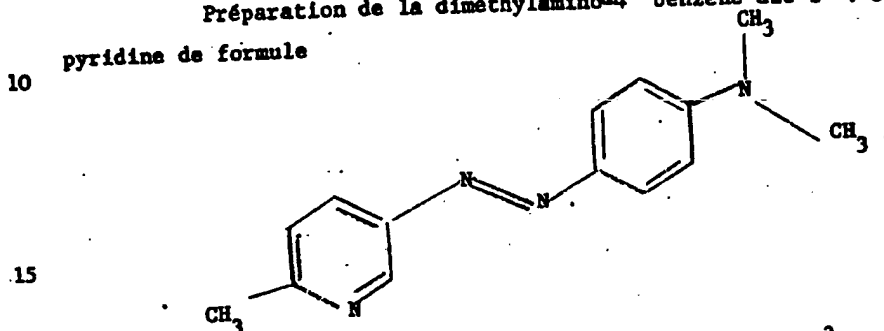
On agite pendant 1 heure puis ajoute 80 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit fond à 204°C.

Analyses :  $C_{17}H_{14}N_4 \cdot H_2O$

calculé en %	C 69,90	H 5,48	N 19,20
trouvé en %	70,29	5,58	19,12

#### EXEMPLE 7

Préparation de la diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3 méthyl-6 pyridine de formule



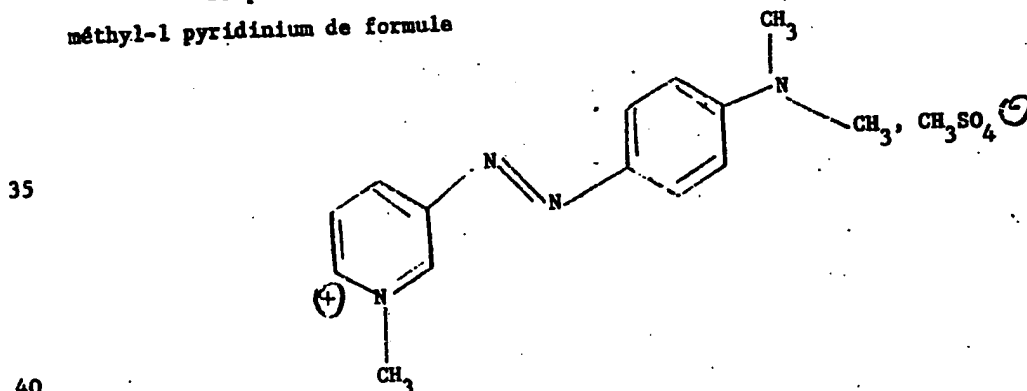
On dissout 0,1 mole d'amino-3 méthyl-6 pyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N. La solution est refroidie à + 5°C et on ajoute goutte à goutte 13,3 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de nitrite de sodium 7,5 N. On agite pendant 15 minutes à + 5°C. On ajoute la solution ainsi obtenue à 0,1 mole de N,N-diméthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes, puis précipite le colorant par addition de 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristallisé dans l'alcool fond à 153°C.

Analyses :  $C_{14}H_{16}N_4$

calculé en %	C 70,00	H 6,66	N 23,34
trouvé en %	70,16	6,76	23,42

#### EXEMPLE 8

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1' : 3 méthyl-1 pyridinium de formule



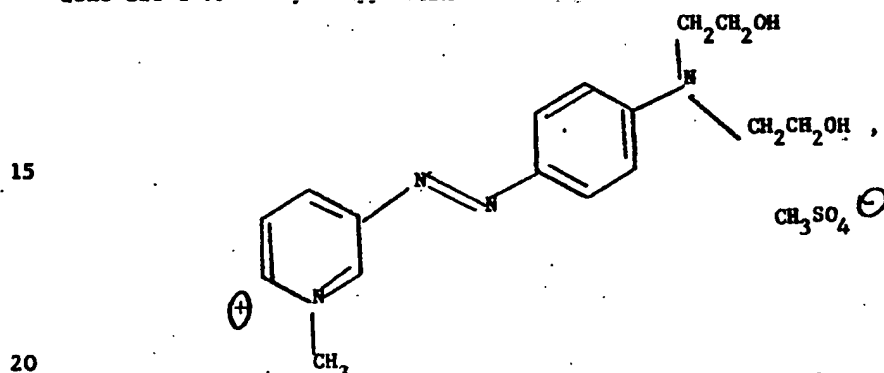
On dissout en tiédissant 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 1 dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute 15 g de sulfate de diméthyle et laisse réagir pendant 30 minutes. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et recristallise dans 60 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Le produit fond à 202°C.

5 Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S

Calculé en %	C	51,15	H	5,68	N	15,90
trouvé en %		51,36		5,87		15,93

#### EXEMPLE 9

10 Préparation du méthosulfate de bis(hydroxy-2 éthyl)-amino-4' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



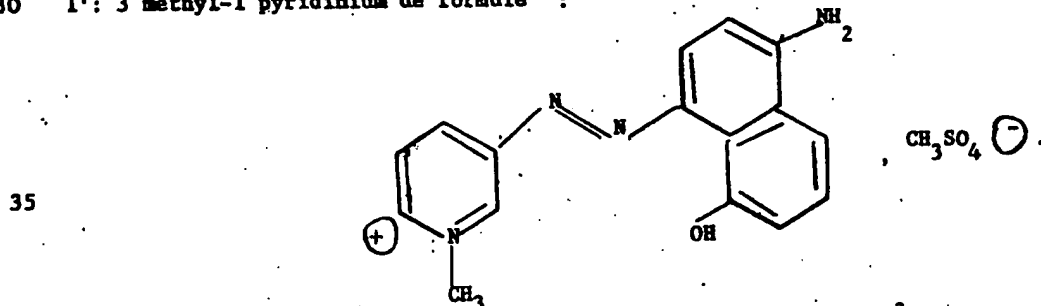
On dissout en tiédissant 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 2, dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 15 g de sulfate de diméthyle et laisse réagir pendant 30 minutes. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et recristallise dans l'alcool absolu. Le produit fond à 134°C.

25 Analyses : C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S , 0,25 H<sub>2</sub>O

calculé en % :	C	49,00	H	5,89	N	13,45
trouvé en %		48,97		6,08		13,48

#### EXEMPLE 10

30 Préparation du méthosulfate d'amino-4' hydroxy-8' naphthalène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 4 dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 15 g de sulfate de diméthyle et laisse réagir pendant 30 minutes. On ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle puis on filtre. Le produit

40

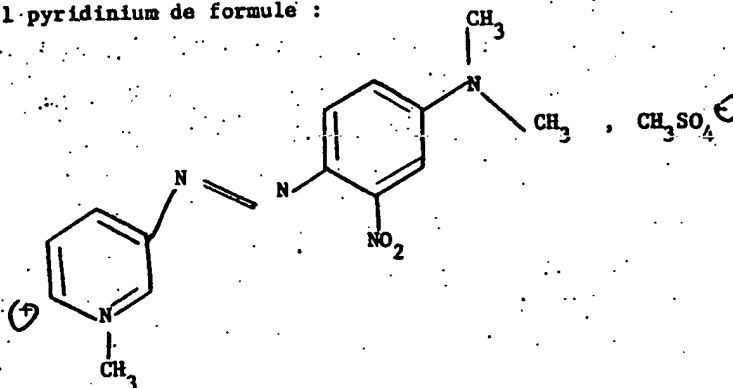
recristallisé dans le méthanol à 70 % fond à 265°C avec décomposition.

Analyses :  $C_{17}H_{18}N_4O_5S$  ,  $0,25 H_2O$

calculé en %	C 51,70	H 4,79	N 14,20
trouvé en %	51,74	5,27	14,27

#### EXEMPLE 11

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' nitro-2' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



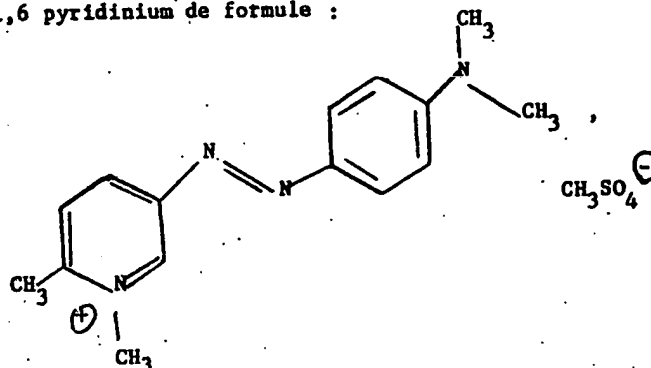
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 5 dans 70 cm<sup>3</sup> de N-méthyl-pyrrolidone-2 et ajoute 15 g de sulfate de diméthyle. On laisse réagir pendant 1 heure puis on ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle et on filtre. Le produit recristallisé dans l'alcool absolu fond à : 178°C.

Analyses :  $C_{15}H_{19}N_5O_6S$

calculé en %	C 45,35	H 4,78	N 17,62
trouvé en %	45,10	4,97	17,73

#### EXEMPLE 12

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 diméthyl-1,6 pyridinium de formule :

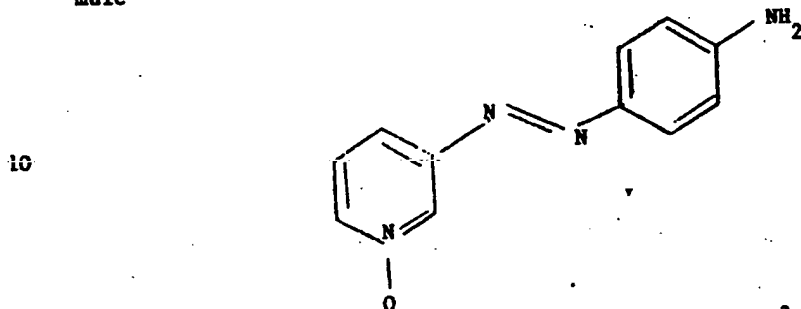


On dissout à chaud 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 7 dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthyl-pyrrolidone-2. On ajoute 15 g de sulfate de diméthyle et on agite pendant 30 minutes. On filtre, on lave à l'acétate d'éthyle et on sèche. Le produit recristallisé dans l'alcool absolu fond à 212 °C.

Analyses :  $C_{16}H_{22}N_4O_4S$ ,  $0,25 H_2O$   
 calculé en % C 51,85 H 6,07 N 15,11  
 trouvé en % 51,67 5,97 15,19

EXEMPLE 13

5 Préparation de l' amino-4' benzène-azo-1':3 pyridine N-oxyde de for-  
 mule



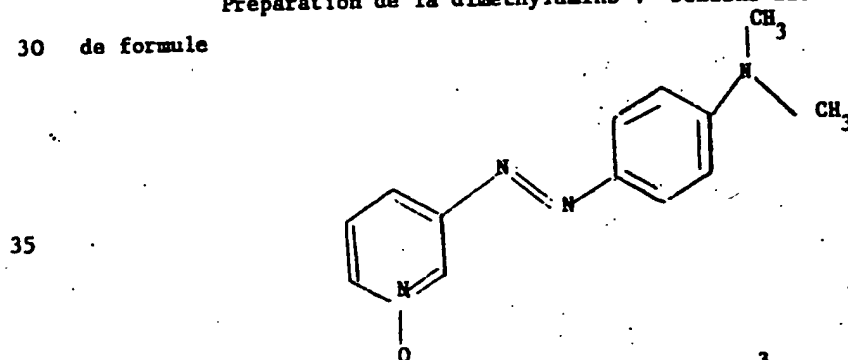
15 On dissout 0,11 mole de sel (A) de l'aniline dans  $17 \text{ cm}^3$  d'eau. On ajoute  
 53 g d'acétate de sodium cristallisé et refroidit la solution à  $+5^\circ\text{C}$ . On  
 ajoute lentement une solution froide de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-3  
 diazonium préparée selon L. PENTIMALLI TETRAHEDRON 9 page 194 (1960).

20 On ajoute ensuite 130 g d'acétate de sodium cristallisé et laisse  
 réagir pendant 1 heure. On filtre et on dissout le produit jaune ainsi obtenu  
 dans  $600 \text{ cm}^3$  d'eau. On ajoute  $10 \text{ cm}^3$  de lessive de soude et  $10 \text{ cm}^3$  d'ammonia-  
 que concentré. La solution est laissée au repos pendant une nuit puis chauffée  
 à  $50^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. On ajoute 50 g de chlorure de sodium broyé et filtre.  
 Le colorant recristallisé dans l'eau fond à  $245^\circ\text{C}$ .

25 Analyses  $C_{11}H_{10}N_4O$ ,  $1 H_2O$   
 calculé en % C 56,90 H 5,17 N 24,14  
 trouvé en % 57,35 5,16 23,99

EXEMPLE 14

30 Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 pyridine N-oxyde  
 de formule



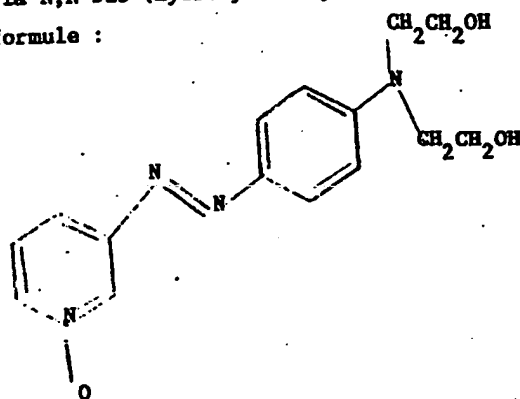
40 On dissout 0,1 mole de N,N-diméthylaniline dans  $12 \text{ cm}^3$  d'acide acétique et on  
 ajoute lentement une solution froide de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-3

diazonium préparé selon L. PENTIMALLI, *TETRAHEDRON* 9 page 194 (1960).

On laisse réagir pendant 15 minutes puis on ajoute 50 cm<sup>3</sup> de solution d'acétate de sodium à 40 %. On agite pendant 30 minutes puis on filtre et sèche. Le produit fond à 174°C.

#### EXEMPLE 15

Préparation de la N,N bis-(hydroxy-2 éthyl)-amino-4' benzène-azo-1':3 pyridine N-oxyde de formule :



On dissout 0,1 mole de N,N bis (hydroxy-2 éthyl) aniline dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et on ajoute lentement une solution froide de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-3 diazonium préparée selon L. PENTIMALLI, *TETRAHEDRON* 9 page 194 (1960).

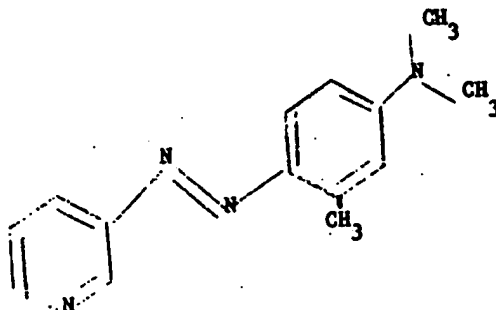
On laisse réagir pendant 30 minutes, puis on ajoute 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, on lave à l'eau et on sèche. Le produit recristallisé dans le méthanol fond à 186°C.

Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

calculé en %	C 59,61	H 5,96	N 18,54
trouvé en %	59,38	5,75	18,80

#### EXEMPLE 16

Préparation de la diméthylamino-4' méthyl-2' benzène-azo-1':3 pyridine de formule



On ajoute lentement, sous agitation et en maintenant la température à + 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1

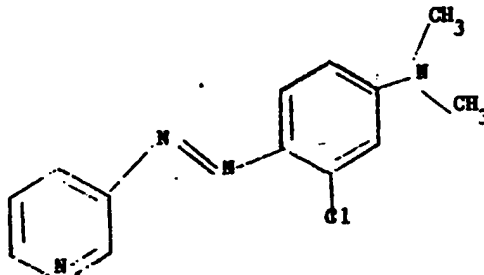
à une solution de 0,1 mole de N,N diméthyl méta-toluidine dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 mn, puis on ajoute 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On agite encore pendant 15 mn, puis filtre, empâte dans une solution saturée de bicarbonate de sodium, lave à l'eau et sèche. Le colorant recristallisé dans le cyclohexane fond à 90°C.

Analyses : C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>

calculé en %	C 70,00	H 6,66	N 23,33
trouvé en %	70,18	6,64	23,20

#### EXEMPLE 17

Préparation de la diméthylamino-4' chloro-2' benzène-azo-1':3 pyridine de formule :



On ajoute lentement et en maintenant la température à + 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de N,N diméthyl méta-chloraniline dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 1 h 30, puis filtre. Le colorant est mis en suspension dans l'eau et neutralisé par addition d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. On filtre, lave à l'eau et sèche.

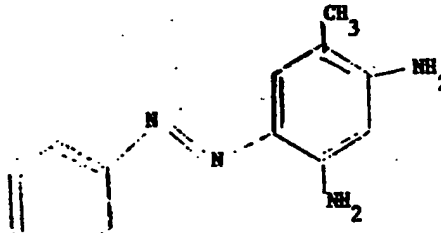
Le produit recristallisé dans l'alcool fond à : 132°C.

Analyses : C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl

Calculé en %	C 59,90	H 4,99	N 21,50
trouvé en %	59,97	5,29	21,62

#### EXEMPLE 18

Préparation de la diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':3 pyridine de formule :



On ajoute lentement et en maintenant la température à + 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de

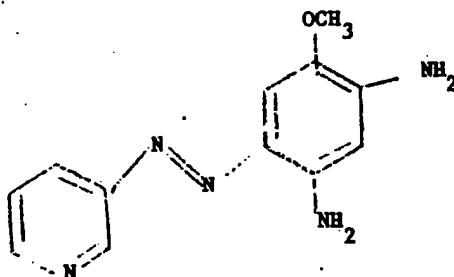
0,1 mole de diamino-2,4 toluène dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'eau et agite le tout 30 minutes. On neutralise par addition lente de lessive de soude puis filtre, lave à l'eau et sèche. Le colorant recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à : 175°C.

#### 5 Analyses C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>

Calculé en %	C	63,45	H 5,73	N 30,82
trouvé en %		63,59	5,97	31,04.

#### EXEMPLE 19

Préparation de la diamino-2',4' méthoxy-5' benzène-azo-1':3 pyridine de formule



On ajoute lentement et en maintenant la température à + 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de diamino-2,4 anisole dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau. On agite pendant 30 minutes, puis ajoute 40 g d'acétate de sodium pour précipiter le colorant. On filtre empâte dans une solution saturée de bicarbonate de sodium, lave à l'eau et sèche.

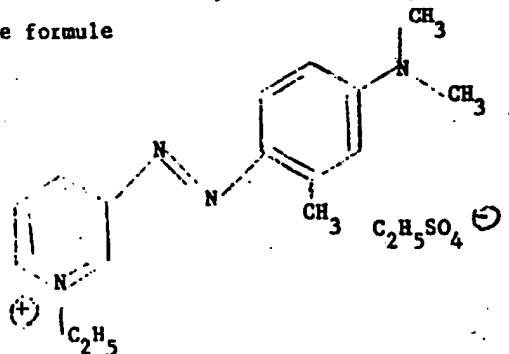
Le colorant recristallisé dans le méthoxy-2 éthanol à 50 % fond à 161°C.

#### Analyses : C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O

calculé en %	C	59,25	H 5,35	N 28,80
trouvé en %		59,23	5,45	28,77

#### EXEMPLE 20

Préparation de l'éthosulfate de diméthylamino-4' méthyl-2' benzène-azo-1' :3 éthyl-1 pyridinium de formule



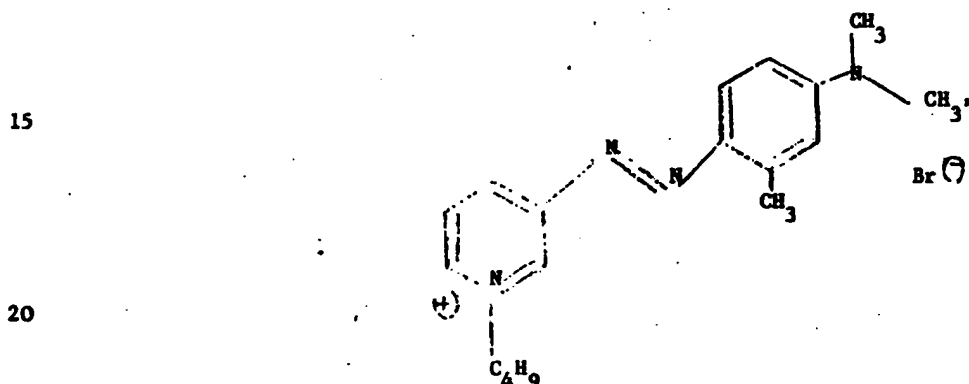
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 16, dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 16 g de sulfate de diéthyle et chauffe à 50 °C pendant 1 heure. On laisse refroidir puis précipite le colorant par addition d'acétate d'éthyle. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

5 Le produit recristallisé dans l'isopropanol fond à 192°C.

Analyses : C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	C	H	N
calculé en %	54,80	6,60	14,20
trouvé en %	54,95	6,78	14,26

#### EXEMPLE 21

10 Préparation du bromure de diméthylamino-4' méthyl-2' benzène-azo-1':3 butyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 16, dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 15,5 g de bromure de butyle et chauffe pendant une journée sur bain marie bouillant. On laisse refroidir puis filtre, 25 lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

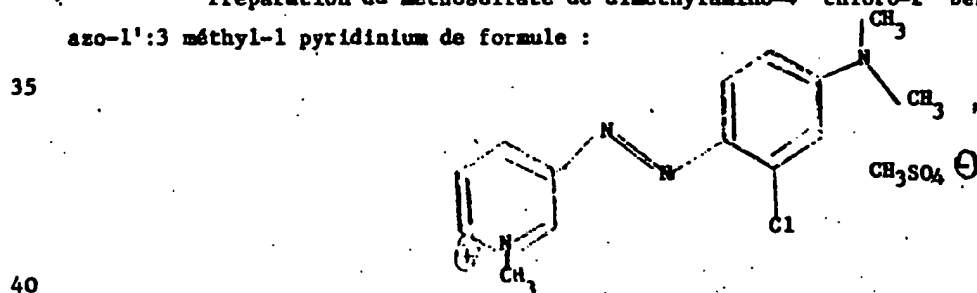
Le produit recristallisé dans le mélange chloroforme-acétate d'éthyle fond à : 182°C.

30

Analyses :	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> Br			
	calculé en %	C	57,30	H 6,63 N 14,85
	trouvé en %		57,38	6,44 15,10.

#### EXEMPLE 22

35 Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' chloro-2' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :





On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 17 dans 70 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute 14 g de sulfate de diméthyle et agite pendant 2 heures à température ambiante. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

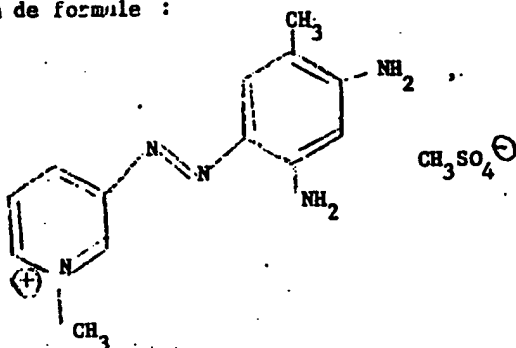
Le produit recristallisé dans l'alcool fond à 191°C.

Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S Cl

calculé en %	C	46,55	H	4,92	N	14,48
trouvé en %		46,30		4,95		14,35

#### EXEMPLE 23

Préparation du méthosulfate de diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 18 dans 40 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 14 g de sulfate de diméthyle et agite pendant 1 heure. Le colorant est précipité par addition d'acétate d'éthyle. On filtre et sèche.

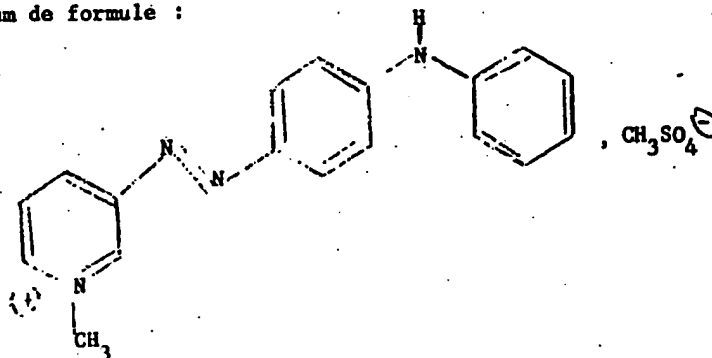
Le produit recristallisé dans le méthanol fond à : 196°C.

Analyses : C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S, 0,5 CH<sub>3</sub>OH

calculé en %	C	47,10	H	5,69	N	18,97
trouvé en %		46,99		5,61		19,15

#### EXEMPLE 24

Préparation du méthosulfate de phénylamino-4' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 6 dans 70 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 14 g de sulfate de diméthyle et agite pendant 2 heures à température ambiante. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

5 Le colorant recristallisé dans l'alcool fond à : 189°C.

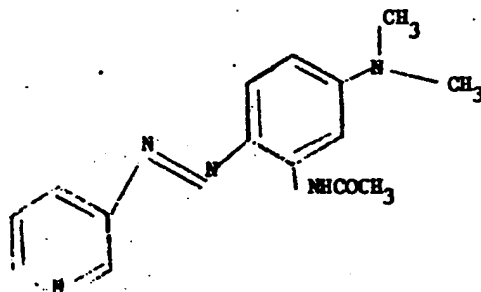
Analyses : C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S

calculé en % C 57,00 H 5,00 N 14,00

trouvé en % 57,00 4,94 14,19

#### EXEMPLE 25

10 Préparation de l'acétylamino-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 pyridine de formule :



20 On ajoute lentement sous agitation et en maintenant la température à + 5°C, une solution de 0,1 mole de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1 à une solution de 0,1 mole de N,N-diméthyl méta-acétyl-amino aniline dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant une heure, puis ajoute 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre puis capte le colorant dans une solution saturée de bicarbonate de sodium, lave à l'eau et sèche.

25 Le colorant recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à 124°C.

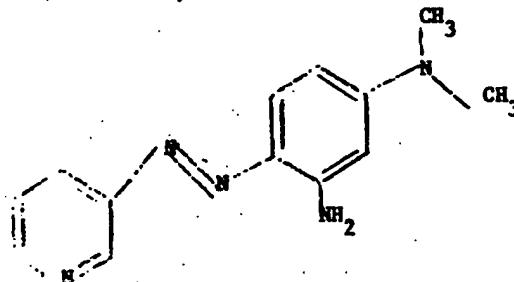
Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O

Calculé en % C 63,60 H 6,00 N 24,72

trouvé en % 63,86 6,02 24,64.

#### EXEMPLE 26

30 Préparation de l'amino-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 pyridine de formule



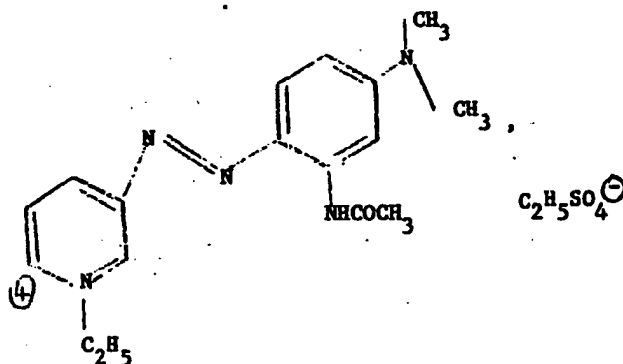
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 25, dans 95 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse 2,5 N en acide chlorhydrique. On chauffe au reflux pendant 2 heures 30 puis laisse refroidir. Le mélange réactionnel est dilué par 200 cm<sup>3</sup> d'eau et on neutralise à la soude. On agite pendant 5 minutes, puis filtre, lave à l'eau et sèche. Le colorant recristallisé dans le méthanol fond à : 165°C.

Analyses : C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>

Calculé en %	C 64,70	H 6,22	N 29,07
trouvé en %	64,96	6,05	28,96.

#### EXEMPLE 27

Préparation de l'éthosulfate d'acétylamino-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 éthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 25 dans 40 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute 16 g de sulfate de diéthyle et chauffe sous agitation pendant 1 heure à 60°C. On laisse refroidir puis filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

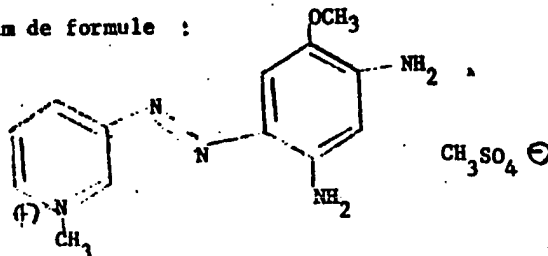
Le colorant recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à : 195°C.

Analyses : C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S

calculé en %	C 52,17	H 6,18	N 16,02
trouvé en %	52,12	6,30	15,92

#### EXEMPLE 28

Préparation du méthosulfate de diamino-2',4' méthoxy-5' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 19, dans 50 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute 14 g de sulfate de diméthyle et agite pendant 5 heures. On ajoute 250 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle et agite encore pendant 30 minutes. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche.

Le colorant recristallisé dans l'isopropanol fond à : 176°C.

Analyses : C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S

calculé en %

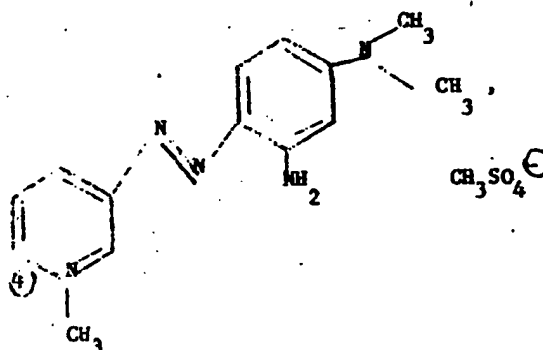
trouvé en %

N 18,97

19,11

#### EXEMPLE 29

Préparation du méthesulfate d' amino-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 méthyl-1 pyridinium de formule :



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 26 dans 30 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute 17 g de sulfate de diméthyle et agite pendant une heure. On filtre, lave à l'acétate d'éthyle et sèche. Le colorant recristallisé dans le méthanol fond à : 237°C.

Analyses : C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S

calculé en %

trouvé en %

C 49,03

49,33

H 5,73

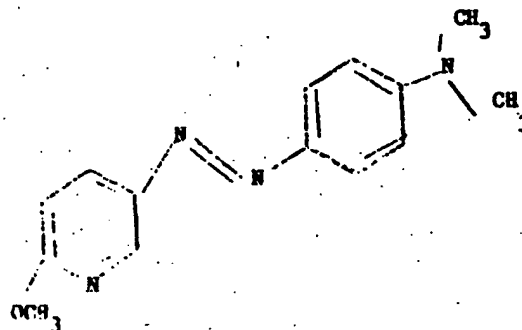
5,98

N 19,08

18,93

#### EXEMPLE 30

Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 méthoxy-6 pyridine de formule :



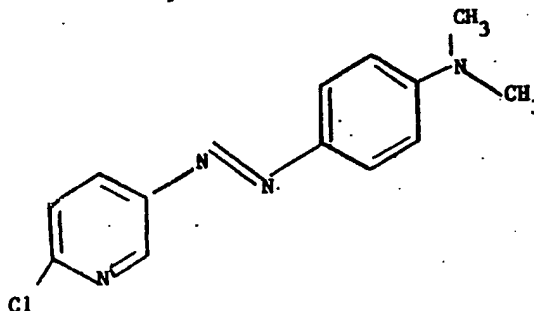
On dissout 0,1 mole d' amino-3 méthoxy-6 pyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N. La solution est refroidie à + 5°C et on ajoute goutte à goutte 13,3 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de nitrite de sodium 7,5 N. On agite pendant 15 minutes à + 5°C. On ajoute la solution ainsi obtenue à 0,1 mole de N,N-diméthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes puis précipite le colorant par addition de 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristallisé dans l'acétone fond à : 143°C.

Analyses : C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O

calculé en %	C	65,65	H	6,25	N	21,85
trouvé en %		65,94		6,12		21,82

#### EXEMPLE 31

Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1':3 chloro-6 pyridine de formule



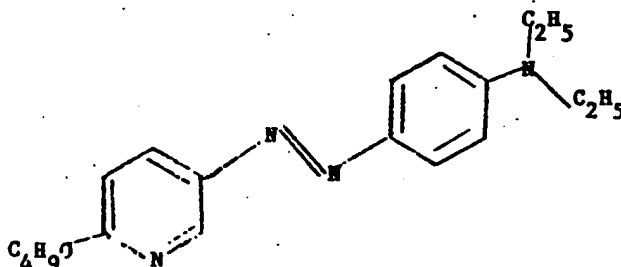
On dissout 0,1 mole d' amino-3 chloro-6 pyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N. La solution est refroidie à + 5°C et on ajoute goutte à goutte 13,3 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de nitrite de sodium 7,5 N. On agite pendant 15 minutes à + 5°C. On ajoute la solution ainsi obtenue à 0,1 mole de N,N-diméthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes puis précipite le colorant apr addition de 40 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristallisé dans l'acétone fond à : 164°C.

Analyses : C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl

calculé en %	C	59,90	H	4,96	N	21,50
trouvé en %		59,82		4,88		21,75

#### EXEMPLE 32

Préparation de la diéthylamino-4' benzène-azo-1':3 butoxy-6 pyridine de formule



On dissout 0,1 mole d'amino-3 butoxy-6 pyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide  
 chlorhydrique 5 N. La solution est refroidie à + 5°C et on ajoute goutte à  
 goutte 13,3 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de nitrite de sodium 7,5 N. On agite  
 pendant 15 minutes à + 5°C. On ajoute la solution ainsi obtenue à 0,1 mole de  
 N,N-diéthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On agite pendant 30 minutes  
 puis précipite le colorant par addition lente d'une solution aqueuse saturée  
 de carbonate de sodium. On filtre, lave à l'eau et sèche. Le produit recristal-  
 lisé dans l'éthanol fond à 72°C.

Analyses : C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>1</sub>  
 calculé en % C 70,00 H 7,97 N 17,15  
 trouvé en % 68,89 7,98 16,91.

EXEMPLES DE COMPOSITIONSEXEMPLE a

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	Colorant (exemple 30).....	0,050 g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8 g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3 g
	Alcool isopropylique .....	q.s.p. 50°
10	Triéthanolamine.....	q.s.p. pH 7
	Eau .....	q.s.p. 100 cc

Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une jolie nuance Blond Doré très esthétique.

EXEMPLE b

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 1) .....	0,050 g
20	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10) ..	1,8 g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60) ..	0,3 g
	Alcool éthylique .....	q.s.p. 50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p. pH 9
	Eau .....	q.s.p. 100 cc

25 Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Blond clair Doré particulièrement esthétique.

EXEMPLE c

On prépare la composition tinctoriale suivante :

30	Colorant (exemple 3) .....	0,050 g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10) ..	1,8 g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60) ..	0,3 g
35	Alcool éthylique .....	q.s.p. 50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p. pH 7
	Eau .....	q.s.p. 100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels Blonds, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de légers reflets très lumineux.

EXEMPLE d

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 14).....	0,050	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
5	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- Appliquée sur des cheveux teints en Blond Foncé, cette  
 10 lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Dorée Cuivrée  
 particulièrement esthétique.

EXEMPLE e

- 15 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 14) .....	0,050	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)....	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
20	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 9
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- Appliquée sur des cheveux teints en Châtain Clair, cette  
 lotion de mise en plis confère à la chevelure une jolie nuance Châtain  
 Clair Doré Cuivré.

25

EXEMPLE f

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 21) .....	0,050	g
30	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- 35 Appliquée sur des cheveux teints en Châtain, cette lotion  
 de mise en plis confère à la chevelure un joli reflet Acajou très  
 lumineux.



**EXEMPLE g**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 5) .....	0,050	g
5	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Acide citrique .....	q.s.p.	pH 5
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- 10 Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Dorés particulièrement esthétiques.

**EXEMPLE h**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 14) .....	0,040	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	55°
20	Eau oxygénée à 200 volumes .....	5	cc
	Acide orthophosphorique .....	q.s.p.	pH 3
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- 25 Appliquée sur des cheveux naturels Blond, cette lotion de mise en plis éclaircit légèrement les cheveux et leur apporte un joli reflet Doré légèrement Cuivré.

**EXEMPLE i**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

30	Colorant (composé de l'exemple 27) .....	0,060	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	55°
	Eau oxygénée à 200 volumes .....	5	cc
	Acide orthophosphorique .....	q.s.p.	pH 3
35	Eau .....	q.s.p.	100 cc

- Appliquée sur des cheveux naturels Châtain, cette lotion de mise en plis éclaircit légèrement les cheveux et leur apporte un reflet Acajou Cuivré particulièrement esthétique.

**EXEMPLE j**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (composé de l'exemple 8) .....	0,800	g
5	Monoéthanolamine .....	q.s.p.	pH 6,5
	Eau .....	q.s.p.	100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux Châtain Clair, rincée au bout de 20 mn et après shampoing, confère à la chevelure une splendide nuance Châtain Clair Acajou vif.

10

**EXEMPLE k**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant (exemple 25) .....	0,250	g
	Hydroxy éthyl propyl cellulose vendu sous la dénomination		
15	Methocel 65 Hg 4000 par Dow Chemical .....	0,7	g
	Monoéthanolamine .....	q.s.p.	pH 10,8
	Eau .....	q.s.p.	100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux naturels Blond Foncé, rincée au bout de 15 mn, confère à la chevelure de jolis reflets Dorés.

20

**EXEMPLE l**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

25	Colorant de l'exemple 11 .....	0,030	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine ./.....	q.s.p.	pH 7
30	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Blond Cuivré particulièrement esthétique.

EXEMPLE m

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |   |  |        |        |
|---|--|--------|--------|
|   | Colorant de l'exemple 9 .....                              | 0,030  | g      |
| 5 | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
|   | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
|   | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
|   | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
|   | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- 10 Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Rosés très lumineux.

EXEMPLE n

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |  |        |        |
|----|--|--------|--------|
| 15 | Colorant de l'exemple 2 .....                              | 0,030  | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
|    | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
| 20 | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
|    | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une jolie nuance Blond Doré.

EXEMPLE o

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |  |        |        |
|----|--|--------|--------|
|    | Colorant de l'exemple 10 .....                             | 0,030  | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
| 30 | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
|    | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
|    | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
|    | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- 35 Appliquée sur des cheveux teints en Blond Foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Cendrés très lumineux.

**EXEMPLE p**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 26 .....	0,030	g
5	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc
10	Appliquée sur des cheveux teints en Blond Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Dorés.		

**EXEMPLE q**

15	On prépare la composition tinctoriale suivante :		
	Colorant de l'exemple 14 .....	0,020	g
	Paratoluyène diamine .....	0,072	g
	Paraaminophénol .....	0,350	g
	Sulfate de N <sup>m</sup> méthyl paraaminophénol .....	0,175	g
20	Sulfate de métadiaminanisole .....	0,040	g
	Résorcine .....	0,040	g
	Métaaminophénol .....	0,040	g
	Butylcellosolve .....	8	g
	Propylène glycol .....	8	g
25	Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 334" par la société Gerland .....		
		22	g
	Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 349" par la société Gerland .....		
		22	g
	Ammoniaque à 22° Bé .....	12 cc	
30	Bisulfite de sodium en solution à 35° Bé .....	1 cc	
	Eau q.s.p. ....	100	g

On ajoute à 40 g de la solution ainsi préparée 40 g d'eau oxygénée à 20 Volumes.

35	On obtient ainsi un gel que l'on applique sur des cheveux Blond Clair. Après 30 mn, on lave les cheveux. Après séchage, la chevelure présente une nuance Blond Clair Doré Cuivré particulièrement lumineuse.		
----	--	--	--

**EXEMPLE r**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |   |  |        |        |
|---|--|--------|--------|
|   | Colorant de l'exemple 4 .....                              | 0,006  | g      |
| 5 | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
|   | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
|   | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
|   | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
|   | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- 10 Appliquée sur des cheveux teints en Blond Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet Rosé très original.

**EXEMPLE s**

15

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |  |        |        |
|----|--|--------|--------|
|    | Colorant de l'exemple 23 .....                             | 0,030  | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
| 20 | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
|    | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
|    | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- Appliquée sur des cheveux teints en Châtain Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Châtain Clair
- 25 Acajou Cuivré particulièrement esthétique.

**EXEMPLE t**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |  |        |        |
|----|--|--------|--------|
| 30 | Colorant de l'exemple 20 .....                             | 0,050  | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... | 1,8    | g      |
|    | Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... | 0,3    | g      |
|    | Alcool éthylique .....                                     | q.s.p. | 50°    |
|    | Triéthanolamine .....                                      | q.s.p. | pH 7   |
| 35 | Eau .....  | q.s.p. | 100 cc |
- Appliquée sur des cheveux naturels Blond Foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de jolis reflets Rosés.

EXEMPLE u

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 12 ..... 0,050 g
- 5 Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... 0,3 g
- Alcool éthylique .....q.s.p. 50°
- Triéthanolamine .....q.s.p. pH 7
- Eau .....q.s.p. 100 cc
- 10 Appliquée sur des cheveux teints en Blond Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Acajou Cuivré particulièrement esthétiques.

EXEMPLE v

15

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 22 ..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... 0,3 g
- 20 Alcool éthylique .....q.s.p. 50°
- Triéthanolamine .....q.s.p. pH 7
- Eau .....;.....q.s.p. 100 cc
- Appliquée sur des cheveux teints en Blond Foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Blond Foncé
- 25 Rosé très lumineuse.

EXEMPLE w

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 30 Colorant de l'exemple 17 ..... 0,030 g
- Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)... 0,3 g
- Alcool éthylique .....q.s.p. 50°
- Triéthanolamine .....q.s.p. pH 7
- 35 Eau .....q.s.p. 100 cc
- Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Blond Doré très esthétique.

EXEMPLE x

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 18 .....	0,030	g
5	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

10 Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Dorés très lumineux.

EXEMPLE y

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	Colorant de l'exemple 16 .....	0,050	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
20	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels Blond Foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Dorés particulièrement esthétiques.

25

EXEMPLE z

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 15 .....	0,050	g
30	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool isopropylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Châtain Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Dorés Cuivrés très lumineux.

EXEMPLE aa

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 7 .....	0,050	g
5	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc
10	Appliquée sur des cheveux teints en Châtain Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de jolis reflets Dorés.		

EXEMPLE ab

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 6 .....	0,0055	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
2	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Blond Clair, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de jolis reflets Dorés.

EXEMPLE ac

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 9 .....	0,015	g
	Colorant de l'exemple 26 .....	0,0075	g
30	[(amino-4') phényl] acétylamino-3 benzoquinone imine.....	0,010	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
35	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet Nacré particulièrement esthétique.



EXEMPLE ad

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	Méthosulfate de diméthylamino-4' méthyl-2' benzène azo-1':2 chloro-5 méthyl-1 pyridinium .....	0,025	g
	Méthosulfate d' amino-4' benzène-azo-1' 2 méthyl-1 pyridinium.....	0,0125	g
	Colorant de l'exemple 13 .....	0,0125	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
10	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique.....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Châtain Clair, cette

- 15 lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Chatain Clair  
Violacé très lumineuse.

EXEMPLE ae

20 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthosulfate d' amino-4' hydroxy-8' naphtalène azo-1',2 méthyl-1 pyridinium.....	0,025	g
	Méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium .....	0,015	g
	Colorant de l'exemple 14 .....	0,0075	g
25	Colorant de l'exemple 8 .....	0,0025	g
	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
30	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Châtain, cette

- lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets Cendrés  
particulièrement esthétiques.

35

EXEMPLE af

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Méthosulfate d' amino-4' hydroxy-8' naphtalène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium .....	0,025	g
40	Méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1':2 diméthyl-1,3 pyridinium .....	0,0125	g
	Colorant d l'exemple 1'.....	0,0075	g
	C l rant d l'exemple 14 .....	0,0025	g

	C 1 rant de l'exemple 3 .....	0,0025	g
	Copolymère acétate de vinyle - acid crotonique (90/10)...	1,8	g
	Copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	50°
5	Triéthanolamine .....	q.s.p.	pH 7
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en Blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance Blond Cendré Nacré particulièrement esthétique.

10

EXEMPLE ag

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Colorant de l'exemple 31 .....	0,010	g
	Méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo 1':2 diméthyl 1,3 pyridinium .....	0,045	g
	Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10) .....	1,8	g
15	Alcool éthylique .....	q.s.p.	55°
	Eau oxygénée à 200 volumes .....	5	cc
	Acide orthophosphorique .....	q.s.p.	pH 3
	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels Châtain Clair, cette lotion de mise en plis éclaircit légèrement les cheveux et leur apporte un reflet Violacé particulièrement esthétique.

EXEMPLE ah

25 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1'2 méthyl-1 pyridinium .....	0,030	g
	Colorant de l'exemple 32 .....	0,010	g
	méthosulfate d' amino-4' benzène azo-1',2 méthyl-1 pyridinium .....	0,020	g
30	Copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8	g
	Alcool éthylique .....	q.s.p.	55°
	Eau oxygénée à 200 volumes .....	5	cc
	Acide orthophosphorique .....	q.s.p.	pH 3
35	Eau .....	q.s.p.	100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels Chatain Clair, cette lotion de mise en plis non seulement éclaircit légèrement les cheveux, mais encore leur apporte un joli reflet Nacré Rosé.

EXEMPLE ai

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- amino-4' benzène azo-1':3 pyridine.....	0,050g
	- hydroxy-8' quinoléine azo-5' : 2-pyridine-N-oxyde.....	0,350g
5	- butylcellosolve.....	8 g
	- propylène glycol.....	8 g
	- Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 334" par la société GERLAND.....	22 g
	- polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 349" par la société GERLAND.....	22 g
10	- ammoniacale à 22° Baumé.....	10 cc
	- eau q.s.p.....	100 g

On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée, 20 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

15 On obtient ainsi un gel que l'on applique sur cheveux blond foncé. Après 30 minutes, on lave les cheveux. Après séchage, la chevelure est éclaircie et présente une nuance blond foncé rosé très lumineuse.

EXEMPLE aj

On prépare la composition tinctoriale suivante :

20	- amino-4' benzène azo-1':3 pyridine.....	0,050g
	- hydroxy 8' quinoléine azo 5' : 2 pyridine-N-oxyde.....	0,350g
	- Butylcellosolve.....	8 g
	- propylène glycol.....	8 g
	- polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 334" par la société GERLAND.....	22 g
25	- polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination Remcopal 349" par la Société GERLAND.....	22 g
	- ammoniacale à 22° Baumé.....	10 cc
	- eau q.s.p.....	100 g

30 On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée 20 g d'eau.

On obtient ainsi un gel que l'on applique sur des cheveux blond foncé. Après 30 minutes, on lave les cheveux. Après séchage, la chevelure présente de jolis reflets rosés.

EXEMPLE ak

35

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- colorant de l'exemple 25.....	0,015g
	- colorant de l'exemple 4.....	0,005g
	- paratoluyldiamine.....	1,77g
	- para aminophénol.....	1,62g

	- résorcine.....	1,66 g
	- métaaminophénol.....	0,54 g
	- butylcellosolve.....	8 g
	- propylène glycol.....	8 g
5	- polyéthoxy éther d'alkylphénol vendu sous la dénomina- tion "Remcopal 334" par la société GERLAND.....	22 g
	- polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomina- tion "Remcopal 349" par la société GERLAND.....	22 g
	- ammoniacale à 22° Baumé.....	11 cc
10	- bisulfite de sodium.....	1 cc
	- eau q.s.p.....	100 g

On ajoute à 40 g de la solution ainsi préparée 40 g d'eau oxy-  
génée à 20 volumes. On applique sur des cheveux teints en blond foncé. Après  
30 minutes on lave les cheveux. Après séchage la chevelure présente une belle  
nuance Blond doré.

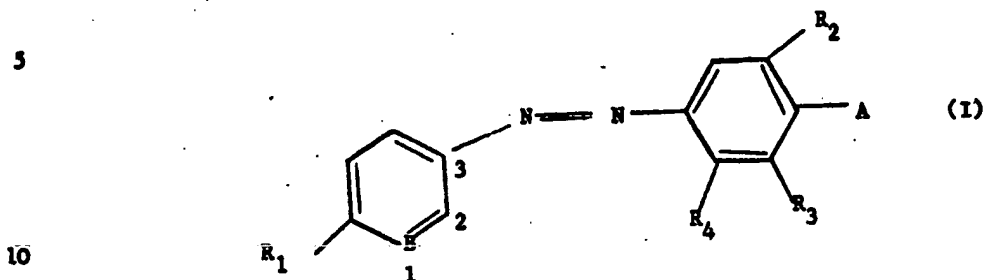
#### EXEMPLE a1

	On prépare la composition tinctoriale suivante :	
	- colorant de l'exemple 10.....	0,0045g
	- méthosulfate d'amino-4' benzène azo-1',2 diméthyl-1,3 pyri- dinium.....	0,0125g
20	- (N / (hydroxy-4' chloro 2') phényl / uréido-3 méthyl-6 benzoquinone imine.....	0,024g
	- copolymère acétate de vinyle - acide crotonique (90/10)...	1,8 g
	- copolymère acétate de vinyle - vinylpyrrolidone (40/60)...	0,3 g
	- alcool éthylique.....q.s.p....50°	
25	- triéthanolamine.....q.s.p....pH 7	
	- eau.....q.s.p.....	100cc

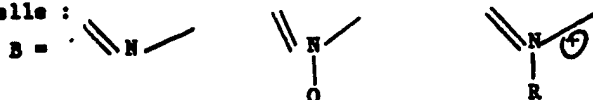
Appliquée sur des cheveux teints en chatain clair, cette lotion  
de mise en plis confère à la chevelure une jolie nuance châtain clair nacré.

# REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans une solution ayant un pH de 3 à 11, en une quantité de 0,001 à 1 % en poids, un ou plusieurs composés de formule générale:



dans laquelle :



R = alcoyle inférieur contenant 1 à 4 atomes de carbone;

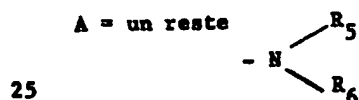
R<sub>1</sub> = hydrogène, alcoyle inférieur, alcoxy inférieur ou chloro;

R<sub>2</sub> = hydrogène, méthyle ou méthoxy;

R<sub>4</sub> = hydrogène, méthyle, chloro, nitro, amino ou acétylamino ;

20 R<sub>3</sub> = hydrogène ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxy chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque.

A = un reste



avec R<sub>5</sub> = H ; -CH<sub>3</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; β-hydroxyéthyle ;

R<sub>6</sub> = H ; -CH<sub>3</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; β-hydroxyéthyle, phényle ou CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na

étant entendu que lorsque



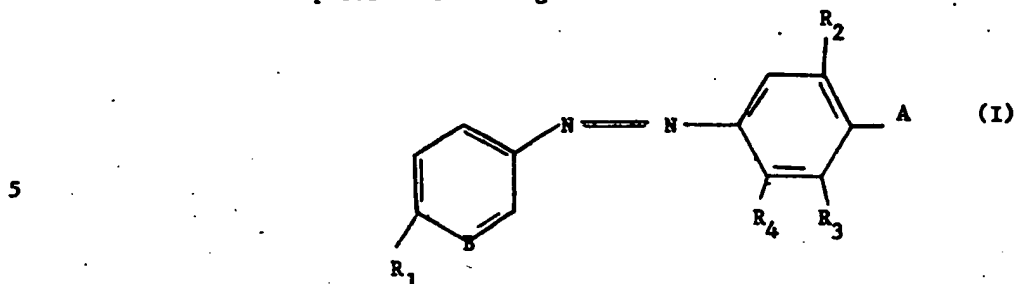
l'anion associé X<sup>-</sup> à l'atome d'azote quaternisé dérive d'un acide organique ou minéral, cet anion étant par exemple un méthosulfate, un éthosulfate, un iodure, un chlorure ou un bromure.

35 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme d'autres colorants directs.

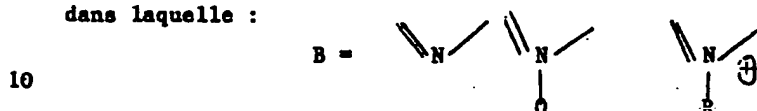
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle renferme des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des ind phénols ou des indamines.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle renferme des colorants d'oxydation.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 5 à 70 % en poids d'un alcool aliphatique inférieur comportant de 1 à 4 atomes de carbone.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, constituant une lotion capillaire de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle renferme une résine cosmétique dans la proportion de 1 à 3 % en poids, et 20 à 70 % en poids d'alcool.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la résine cosmétique qu'elle renferme est la polyvinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle anhydride maléique-éther butyl vinylique ou anhydride maléique-méthyl vinyl éther et ses esters éthylique, isopropylique ou butylique.
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient comme solvant du butylcellosolve ou du propylène glycol en une quantité de 5 à 15 % en poids par rapport au poids de la composition.
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que si elle contient un composé quaternaire de formule (I), son pH est de 3 à 7.
11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient un agent oxydant.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'eau oxygénée à 200 volumes en une quantité de 2 % à 10 % et de préférence 5 % en poids, ou une quantité équivalente d'eau oxygénée.
13. Procédé de teinture des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10 à 12, qu'on laisse la composition en contact avec les cheveux pendant un temps compris entre 3 et 40 minutes, à la suite de quoi on rince les cheveux et éventuellement on les lave et on les sèche.
14. Procédé de traitement des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux préalablement lavés et rincés une lotion de mise en plis telle que définie dans l'une des revendications 7 à 12, à la suite de quoi on enroule les cheveux et on les sèche.
15. Procédé de teinture des cheveux humains selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé par le fait qu'au moment de l'emploi, on ajoute un agent oxydant à la composition tinctoriale de l'une des revendications 1 à 10.

## 16. Nouveaux composés d formule générale



dans laquelle :



R = alcoyle inférieur contenant 1 à 4 atomes de carbone;

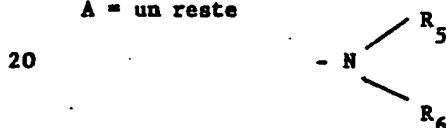
R<sub>1</sub> = hydrogène ou alcoyle inférieur, alcoxy inférieur ou chloro ;

R<sub>2</sub> = hydrogène, méthyle ou méthoxy ;

15 R<sub>4</sub> = hydrogène, méthyle, chloro, nitro, amino ou acétylamino.

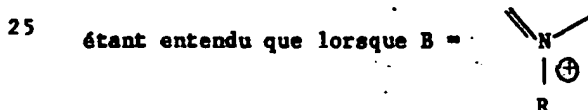
R<sub>3</sub> = hydrogène ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxy chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azotique;

A = un reste



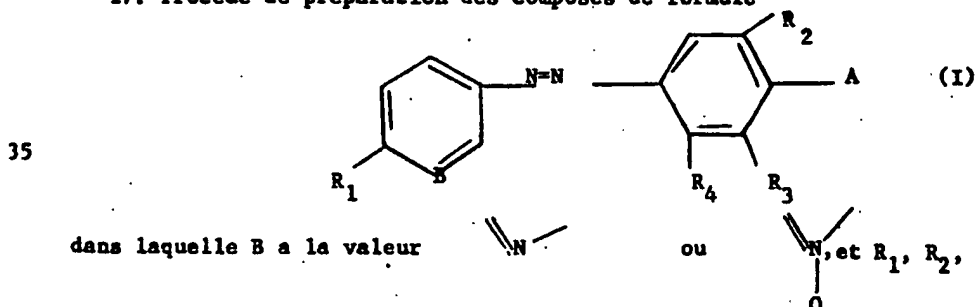
avec R<sub>5</sub> = H ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; β-hydroxyéthyle ; ou CH<sub>3</sub>

R<sub>6</sub> = H ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; β-hydroxyéthyle ; phényle ; CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na ; ou -CH<sub>3</sub> ;



l'anion associé X<sup>-</sup> à l'atome d'azote quaternisé dérivé d'un acide organique ou minéral, cet anion étant par exemple un méthosulfate, un éthosulfate, un iodure, un chlorure ou un bromure.

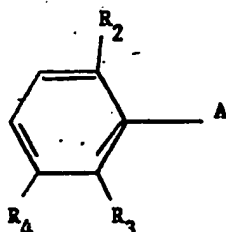
30 17. Procédé de préparation des composés de formule



$R_5$ ,  $R_6$ , et A ayant les valeurs indiquées dans la revendication 1 ; ce procédé étant caractérisé par le fait que ;

a) on effectue la diazotation de l' amino-3 pyridine ou de l' amino-3 pyridine N-oxyde correspondant ;

b) on effectue la copulation du sel de diazonium obtenu en a) sur un composé de formule

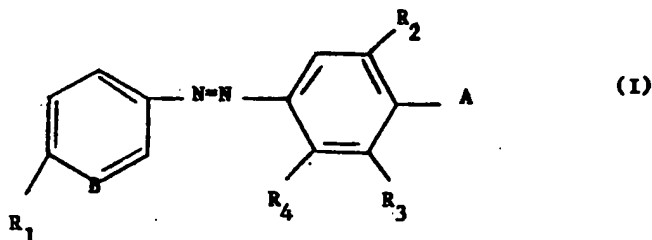


dans laquelle  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et A ont les définitions précitées ;

c) on précipite éventuellement par relargage le dérivé de l' amino-3 pyridine ou de l' amino-3 pyridine N-oxyde ainsi obtenu ; et

d) après séparation et une recristallisation éventuelle, on le lave et on le sèche.

18. Procédé de préparation des composés de formule :



dans laquelle  $B = \begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \\ \oplus \\ R \end{array}$  et,  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et A ont les valeurs indiquées dans la revendication 1 ; ce procédé étant caractérisé par le fait que ;

a) on fait réagir au sein d'un solvant le composé de la revendication 17

dans lequel  $B = \begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \\ \oplus \\ R \end{array}$  sur un agent alcoylant ayant la formule  $RX$  dans laquelle X désigne un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, R ayant la définition précitée ;

b) on précipite éventuellement par relargage le dérivé quaternaire ainsi obtenu ; et

c) après séparation et une recristallisation éventuelle, on le lave et on le sèche.

19. Procédé de préparation selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'on utilise comme agent alcoylant, un méthosulfate, un éthosulfate, un bromure, un iodure ou un chlorure.